



優先権主張
アメリカ合衆国特許出願
出願日 1974年03月22日
出願番号 第453,627号

特 許 願 (特許法第38条ただし書 の規定による特許出願) 昭和49年10月31日

- 特許庁長官 齋藤 英雄 殿
- 発明の名称
ポリ塩化ビニルフォームの変性剤、変性ポリ塩化ビニルフォームの押出法及び変性ポリ塩化ビニルフォーム組成物
 - 特許請求の範囲に記載された発明数 24 発明
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州
ニュータウン メリオン ドライブ
449番地
マージナル トレーサバンス サービス
(ほか1名)
 - 発明者
住 所 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州
フィラデルフィア インデペンデンス
モール ウェスト (番地なし)
氏 名 (名称) 郵便番号 19105
ローマン アンド ハース カンパニー
代表者 ジョージ ダブリュ エフ シモンズ
〒19101 国 籍 アメリカ合衆国
 - 特許出願人
住 所 東京都千代田区西神田2丁目3の18
石坂ビル二階一号室
氏 名 (6583) 弁 理 士 塩 崎 花 広
電話東京 (262) 28-3712
 - 代理人
住 所 東京都千代田区西神田2丁目3の18
石坂ビル二階一号室
氏 名 (6583) 弁 理 士 塩 崎 花 広
電話東京 (262) 28-3712
 - 添付書類の目録
(1) 明細書 1通
(2) 図面 1通
(3) 願書副本 1通
(4) 委任状及びその訳文 各1通
(5) 優先権証明書及びその訳文 各1通 49 126072

明 細 書

1. 発明の名称

ポリ塩化ビニルフォームの変性剤、変性ポリ塩化ビニルフォームの押出法及び変性ポリ塩化ビニルフォーム組成物

2. 特許請求の範囲

- 主要部に $C_2 - C_0$ アルキルアクリレート及び $C_2 - C_0$ アルキルアクリレートを基準にして約 0.1 ~ 5 重量% のグリコールジメタクリレート架橋剤よりなるコアを形成するモノマー系から重合された架橋されたコアの存在下に重合され、しかし実質上グラフトされない、150 万以上の分子量 (M_v) を有する少くとも一種の $C_1 - C_0$ アルキルメタクリレートの主要部よりなるシエルを形成するモノマー系から重合された硬質シエルを有する、シエル対コアの重量比が約 40 : 60 ~ 75 : 25 である第一コア-シエル重合体；及び

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-126071

⑬公開日 昭50.(1975) 10. 3

⑫特願昭 49-126072

⑭出願日 昭49.(1974) 10. 31

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号 6692 48

6681 37

6505 37

7438 48

⑮日本分類

25(5)H501.2

25(5)H522

25(11)C121.8

25(11)C142.18

⑯ Int.Cl³

C08J 9/00

C08L 27/06

C08L 33/06

主要部が少くとも一種の $C_1 - C_0$ アルキルアクリレートよりなるモノマー又はモノマー混合物から重合されたコアの存在下に重合され、しかし実質上グラフトされない、主要部に少くとも一種の $C_1 - C_0$ アルキルメタクリレートよりなるシエルを形成するモノマー系から重合されたシエルを有する第二のコア-シエル重合体よりなるポリ塩化ビニルフォームを押出しするための変性剤系。

2 第一のコア-シエル重合体と第二のコア-シエル重合体の重量比が約 20 : 1 ~ 2 : 1 である特許請求の範囲 1 に記載の変性剤系。

3 第一のコア-シエル重合体と第二のコア-シエル重合体の重量比が約 10 : 1 ~ 5 : 1 である特許請求の範囲 1 に記載の変性剤系。

- 4 各コア-シエル重合体のコアに結合しているシエルが約10%以下である特許請求の範囲1に記載の変性剤系。
- 5 第一コア-シエル重合体のシエルとコアの重量比が約65:35~75:25である特許請求の範囲1に記載の変性剤系。
- 6 第二コア-シエル重合体のシエルとコアの重量比が0:100~60:40である特許請求の範囲1に記載の変性剤。
- 7 第二コア-シエル重合体のシエルとコア重量比が20:80~55:45である特許請求の範囲1に記載の変性剤。
- 8 第二コア-シエル重合体のコアに結合しているシエルが約5%以下である特許請求の範囲1に記載の変性剤系。
- 9 前記グリコールジメタクリレートが1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレートである特許請求の範囲1に記載の変性剤系。
- 10 前記のシエルが、両者がコア-シエル重合体の場合に、事実上メチルメタクリレートである特許請求の範囲1に記載の変性剤系。
- 11 前記のC₁-C₈アルキルアクリレートが、両者がコア-シエル重合体の場合に、ブチルアクリレートである特許請求の範囲5に記載の変性剤系。
- 12 第一コア-シエル重合体のシエルの分子量が少くとも約200万である特許請求の範囲1に記載の変性剤。
- 13 第二コア-シエル重合体のコア重合体のM_vが約100,000以下である特許請求の範囲1に記載の変性剤。
- 14 各モノマー系のモノマーがすべてアクリルモノマーである特許請求の範囲1に記載の変性剤系。
- 15 両コア-シエル重合体がそれらの乳濁液の混合物の同時噴霧乾燥によつて同時遊離される特許請求の範囲1に記載の変性剤系。
- 16 二つのコア-シエル重合体がそれらの乳濁液の混合物の凝固によつて同時遊離される特許請求の範囲1に記載の変性剤系。
- 17 二種のコア-シエル重合体が二種のコアの乳濁液の混合物の存在下に一種のシエルを形成するモノマー系からシエルを同時重合の方法によつて同時包封される特許請求の範囲1に記載の変性剤系。
- 18 1又はそれ以上のモノマー系がさらに他のアクリレート又はメタクリル酸エステル、ニトリル、スチレン及び置換スチレン、及びビニルエステルから成る群から選ばれた附加的に共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーを含有する特許請求の範囲1に記載の変性剤系。
- 19 特許請求の範囲1に記載の第一及び第二コア-シエル重合体の乳濁液を所望の割合に混合しそして同時噴霧乾燥によつて同時遊離させることよりなる特許請求の範囲15に記載の変性剤系を製造する方法。
- 20 特許請求の範囲1に記載の第一及び第二コア-シエル重合体の乳濁液を混合しそして混合物を凝固させることよりなる特許請求の範囲16に記載の変性剤系を製造する方法。
- 21 二種のコアの乳濁液を所望割合に混合しそして単一のシエル形成モノマー系からシエルを同時に混合させる方法によつて同時包封することよりなる特許請求の範囲17に記載の変性剤系。

を製造する方法。

- 22 100重量部のポリ塩化ビニル又は20重量部までの他のモノビニリデン化合物を含有する塩化ビニルの共重合体、約1~25重量部の特許請求の範囲1に記載の変性剤系、及び約0.1~5重量部の発泡剤よりなり、該組成物は押出成形可能でありそして押出成形時に極めて加工性が良く熱分解耐性が改良されている発泡可能な組成物。
- 23 特許請求の範囲22に記載の組成物を押出機に導入し約250~400°Fの温度で全型を流して押出すことよりなる高効率フォーム押出法。
- 24 特許請求の範囲23に記載の方法によつて製造される押出成形フォーム。

押出しの広い温度範囲で低い密度が可能でなく、そして優れた衝撃強度を提供しない。

本発明の目的は加工性、衝撃強度、低密度、耐候性、及び高押出速度での改良された熱安定性を含む所望の特性の顕著な組合せを有する変性剤系を提供することである。さらに非常に高い加工効率及び速速に押出中に重合体の分解なく硬質塩化ビニルフォームを製造する方法を提供することが目的である。その上高衝撃強度及び低密度、並びに良好な耐候性の変性された硬質PVCフォームを提供することが目的である。

これらの及び以下の図示から明らかになる他の目的は本発明によつて達成され、本発明は主要部が C_1-C_4 アルキルアクリレート及び C_2-C_4 アルキルアクリレートを基準にして約0.1~5重量部のグリコールジメタクリレート架橋剤よりなるモノマー混合物から重合された架橋されたコア(core)の存在下に、しかし実質上グラフトされないで重合された150万以上の分子重(\bar{M}_v)を有する主要部が C_1-C_4 アルキルメタクリレートよりなる

3. 発明の詳細な説明

本発明は硬質発泡塩化ビニル重合体を製造するための変性剤系、並びに硬質の塩化ビニル重合体フォームの押出法、得られる組成物及び変性剤系を製造する方法に関する。

ポリ塩化ビニルフォームはその良好な物理的性質、多くの薬品に不活性であり、かつ、その難燃性のため成形用として人を惹きつける熱可塑性物質である。それは外観が似ていて重量が軽く、鋸挽き釘打ちでき、多くの装飾的用途に用いることができるので多くの方法で木材の魅力的な代用物を提供する。衝撃強度及び加工性を改良する変性剤は塩化ビニルフォームの製造において一般に使用されてきた。加工助剤はより低い密度のフォームの生産を可能にしそして表面外観を改良した。衝撃性改良剤は釘打ち鋸挽き中の割れに耐える外形を形成するのに有用であることが見出された。しかし、現在の変性剤系は1又はそれ以上の点で欠陥があることが見出された。先行変性剤は耐候性がなく、高い押出速度で熱安定性が劣り、

モノマー系から重合された硬質シェル(shell)を有する第一のコア-シェル重合体；及び主要部が C_1-C_4 アルキルアクリレートよりなるモノマー又はモノマー混合物から重合された非架橋のコアの存在下に、しかし実質上グラフトされないで重合された主要部が C_1-C_4 アルキルメタクリレートよりなるモノマー混合物から重合されたシェルを有する第二のコア-シェル重合体よりなる硬質ポリ塩化ビニルフォームを押出しする変性剤系よりなる。他の図示において、本発明は前述の変性剤系を含有する塩化ビニル重合体に発泡剤が混合されている硬質ポリ塩化ビニルフォームの押出法からなり、さらに他の図示において本発明は前述の変性剤系を含有する改良された硬質ポリ塩化ビニルフォームを包含する。

塩化ビニル重合体又はPVCなる語が用いられるときこれは塩化ビニルの単独重合体並びにこれと共重合可能な約20重量部までの他のモノビニリデン化合物を含有する塩化ビニルの共重合体を含むことを意味する。これと共重合可能な他のモノ

ビニリデンモノマーは酢酸ビニルの如きビニルエステル、塩化ビニリデン及びアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及びフマル酸の如き不飽和のモノー又はジカルボン酸のアルキルエステル、エチレン及びプロピレンの如きオレフィン等である。塩化ビニルの単独重合体及びエチレン及びプロピレンとの共重合体が好ましい。

発泡剤は塩化ビニル重合体のチップ或は粉末に混合され、あるいは又発泡剤を加圧下、例えば押出機のバレル中で、融解重合体溶解物と混合することができる。一般にPVC 100部当たり約0.1~0.8重量部の発泡剤が適当であるが、しかしより多量又は少量が特殊目的に用い得よう。使用できる適当な発泡剤は、例えば、ポリ塩化ビニルに吸収されることができそして実質上PVCの加工温度以下の沸点を有する有機の液体及び気体、及び加熱により分解して変性されたPVC組成物に不活性であるガスを生ずる固体発泡剤である。適当な有機液体及び気体の若干の例にはジクロロジフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、トリクロロフル

オロメタン等の如きハロカーボン、塩化メチル、塩化エチル、塩化ビニル、窒素及びジメチルエーテルが含まれる。これらの発泡剤とそれ自体僅かの膨潤効果のみを有する脂肪族又はオレフィン性の炭化水素の如き他の易揮発性の有機化合物との混合物もまた適当である。適当な固体発泡剤の例⁵には加熱により窒素を遊離する化合物、例えばアゾジイソブチロニトリル及びアゾビスホルムアミドの如きアゾ化合物、ヒドラゾ化合物、及びニトロ基を有する化合物が含まれる。

変性剤系は適当な方法でポリ塩化ビニルに添加できる。例えば、塩化ビニル重合混合物に重合工程の初めに又は工程の終り頃に又は適当な中間点で添加できる。変性剤系はまた乾燥段階で、例えば塩化ビニル重合の生成物にラテックスの形態で添加でき、そして両重合体は、例えば噴霧乾燥¹⁵中で同時乾燥される。乾燥形態の変性剤及びPVCは二本ロールミル又はバンバリミキサー又はタンブル混合又はミキシングヘッドを有する押出機の如き適当な方法で混合できる。

所望の効果を得るために塩化ビニル重合体と混合すべき変性剤の量は簡単な実験によつて最良に決定される。最適条件として変性剤はPVCとのブレンドの約5~15重量部含まれるのが好ましい。通常、25部を超えない変性剤又は約1部以下でない変性剤が塩化ビニル重合体組成物の100部⁵当りに使用されそして100部当たり3~20部の量が多く用途に非常に効果的であることが分つた。

第一と第二とのコア-シエル重合体の比率は広範囲に、一般に約20:1~2:1の範囲、好ましくは13:1~4:1、より好ましくは10:1~5:1に変えることができる。¹⁰

第一のコア-シエル重合体は主要部が C_1-C_2 アルキルメタクリレートよりなるモノマー系から重合された硬いシエルを有する。好ましいモノマー系はメチルメタクリレート単独及びアルキルメタクリレートの混合物である。アルキルメタクリレートとアクリル酸エステル、ニトリル、ハロゲン化ビニル、ビニルエステル、スチレン、ビニルトルエン等の如き若干の他の共重合可能なモノエチレ

ン性不飽和化合物との混合物もまた適している。¹しかし、シエルのモノマー系がすべてアクリル性であること、そして分子量(M_v)150万以上を有することが好ましい。好ましくは第一コア-シエル重合体のシエル重合体の分子量は約200万以上である。シエル重合体は架橋したコア重合体の存在下に重合されるが、しかし実質上それにグラフトされない。コアのモノマー又はモノマー混合物は主要部が C_1-C_2 アルキルアクリレート又はそれら相互のもしくは1もしくはそれ以上のメタクリル酸エステル、ニトリル、スチレン等の如きそれらと共重合可能な異なるモノエチレン性不飽和モノマーとの混合物及びコアモノマー系を基準にして約0.1~5重量部のグリコールジメタクリレート架橋剤よりなる。好ましい架橋剤は1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレートである。¹⁶シエルとコアとの好ましい重量割合は約40:60~約75:25であり最も好ましい割合は約65:35~75:25である。

シエルとコアとの間のグラフトする率に関して

“実質上グラフトされない (Substantially ungrafted)” の語によつて後述の方法による測定で重量で約 20% のグラフト以下、好ましくは約 10% 以下そして最も好ましくは約 5% 以下の結合が意味される。グラフト又は結合率はシエル重合体の溶媒抽出、抽出物の乾燥、全シエル重量から乾燥抽出物重量を差引くこと及び全シエル重量で割ることによつて決定される。

第二のコア-シエル重合体は主要部が C_1-C_2 アルキルメタクリレート又はそれらの混合物よりなるモノマー混合物から重合されたシエルを有する。好ましいメタクリレートはメチルメタクリレートである。シエルのモノマー系はまた第一のコア-シエル重合体についてのべたものを含む他の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーを含有し得る。シエル重合体の分子量 (M_v) はできるだけ高い、一般に少なくとも約 450,000 であることが好ましく、そしてシエルは後述のようにコア重合体の存在下に重合されるが、しかしコア重合体に実質上グラフトされない。コア重合体は主要部

が、少なくとも一種の C_1-C_2 アルキルアクリレートよりなるモノマー又はモノマー混合物から重合される。他の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーは少量部使用でき、そして第一のコア-シエル重合体について述べたものであり得る。第一のコア-シエル重合体のコアと対立して、第二重合体のコアは架橋剤を含有せず従つてその分子量は決定できる。好ましくは第二のコア-シエル重合体のコアの分子量 (M_v) は低く、すなわち約 100,000 以下そして平均約 50,000 以下が好ましい。少くとも約 5,000 の分子量を有するのが好ましくそして最適な分子量範囲は約 10,000 ~ 50,000 である。

第二のコア-シエル重合体のシエル対コアの重量割合は広く変えることができ、ある場合には、シエルは最少又はなくとも可能である。シエル対コアの好ましい重量割合の範囲は約 60 : 40 ~ 0 : 100 でありより望ましい範囲は約 55 : 45 ~ 20 : 80 で、最も望ましい範囲は 55 : 45 ~ 40 : 60 である。

好ましい一態様では変性剤系中のモノマーのすべてはアクリル性である。この系は本発明の最も耐候性のものである。

本発明の変性剤は PVC フォームの押出にこれまで知られている変性剤よりもより効果的である。効果的とは加工者が所望の密度、衝撃強度の如き物理的性質、及びより高度の加工の容易性をこれまで他の変性剤で必要としたよりもより少ない変性剤で達成できることを意味する。本発明の変性剤系はまた先行技術の変性剤に比してより広い押出温度の範囲でより低い密度が得られる面においてより効果的である。

前述の本発明の変性剤系及び発泡剤に加えて、典型的に用いられる他の添加剤は安定剤、滑剤、顔料及び核発生剤である。

処方成分は高強力ミキサー中で混合されそして種々の帯域を適当な温度分布に設定された押出機に導入される。一般に、約 1000 ~ 1500 psi の背圧が押出機の金型にかかる。処方物は所望の仕

上外形に金型を通して押出されそして、一般に、その後押出された物品を仕上げるため真空サイザーに導入される。典型的な押出温度は 250 ~ 400°F の範囲で普通の範囲は 300° 以上であり、そして塩化ビニルの単独重合体の場合には 370 ~ 380°F の範囲である。

本発明の変性剤は実際二種のコア-シエル重合体のブレンドである。

好ましくは二種のコア-シエル重合体は同時遊離され、最も好ましくは同時噴霧乾燥によつて遊離される。同時噴霧乾燥とは二種のコア-シエル重合体の乳濁液を混合しそして噴霧乾燥法によつて遊離することを意味する。あるいはまた、二種のコア-シエル重合体の乳濁液は塩化ビニル重合体の乳濁液と混合され、そして同時に噴霧乾燥することができるが、しかし後者の方法は余り好ましくない。また、二種の重合体は一緒に凝固、凍結乾燥、又は他の方法で遊離できる。あるいは別の技術において二種の重合体は二種のコアの乳濁液の混合

物の存在下に一種のシエルを形成するモノマー系からのシエルの重合によつて、同時包封により、同時に製造できる。

次の実施例は単に本発明の若干の具体例を説明し先行技術のそれとの若干の特性の比較を行うものであるがこれらに限定されるものではない。一斜線は相中の各モノマー又は触媒を分けるのに用いられ、二斜線は相を分けるのに用いられている。第一相は初めに記載され、そして用いられた他の略号は次の如くである：BAはブチルアクリレートであり、MMAはメチルメタクリレートであり、BGDMAは1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレートであり、Stはスチレンであり、及びEAはエチルアクリレートである。

実施例 I

本実施例は第一コア-シエル重合体の製造の一実施態様を説明する。

攪拌機、還流凝縮器、及び窒素入口を装備した適当な反応容器に脱イオン水733部及び氷酢酸0.08

ある。溶媒抽出法によつて測定されたグラフトの度合は約5%であることが分つた。第二段階の分子量(\bar{M}_v)は約180~250万であることが決定された。

実施例 II

本実施例は第二コア-シエル重合体の製造を例示する。

攪拌機、還流凝縮器及び窒素掃気を装備した適当な反応器に197.1部の水及び42部の過硫酸カリウムが添加される。攪拌しながら混合物は45°Cに加熱される。別の容器から10分間以上で327.5部の水、6.7部のソジウムラウリルサルフェート、1.7部の炭酸ナトリウム、840部のBA及び25部のテードデシルメルカプタンよりなるEMM 180部が仕込まれる。反応容器は温度が60°Cに達するまで加熱される。反応は発熱で約68°Cになる。ピークの発熱に達して10分後、EMMの残部が1時間以上で添加される。温度は添加完了後1時間84~86°Cに保持され、45°Cに冷却され、そし

特開昭50-126071(6)
部が装填される。混合物は30分間窒素で攪拌されそして温度が32°Cに調整される。新たに調整された水2部中のソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.36部の溶液が添加されそして窒素による攪拌が停止される。次いで355部のBA、35部のBGDMA、0.5部のクメンヒドロペルオキシド、6.4部のソジウムラウリルサルフェート、及び83部の水よりなる乳化されたモノマー混合物(EMM)45部が15分間以上で添加される。温度は上昇しそしてピークになる。ピークになつた後EMMの残部が100分間以上で添加される。乳濁液は45°Cに冷却される。脱気し、脱イオンした水156部中のソジウムラウリルサルフェート1.6部の溶液が添加され、次いでMMA 593部とEA 69部との混合物が30分間以上添加される。H₂O中のソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート5部の溶液が添加され、15分間以上0.27部のクメンヒドロペルオキシドが添加される。3時間後、この仕込物は冷却されそして濾過される。固体は49.9%であり理論値は50%である。コア//シエルの比は35//6.5で

て35部の氷酢酸が添加される。1560部の水、419部のMMA及び4.2部のソジウムラウリルサルフェートよりなる第二のEMMが調製される。反応容器に33部の水中0.5部のソジウムホルムアルデヒドスルホキシレートが添加され、そして直ちに第二のEMM混合物が60分間以上で添加される。同時に0.8部のクメンヒドロペルオキシドが90分間以上で添加される。温度は70°Cに上がり、そしてこの点にEMM仕込みが完了した後1時間保持される。0.13部のクメンヒドロペルオキシド、0.08部のソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート、及び21部のソジウムラウリルサルフェートが保持期間中に添加される。この仕込物は冷却されそして濾過される。固体は36%である。コア//シエルの比は67//33である。コアとシエルとの間のグラフトの度合は5%以下であると評価された。第一段の分子量(\bar{M}_v)は約10,000~40,000であることが測定されそして第二段の分子量は約400,000~800,000であつた。

実施例 III

本実施例は変性剤系の実施態様及び二種のコア-シエル重合体の同時遊離の1方法の例示である。

実施例 I 及び II からの乳濁液が I の 26 部と II の 4 部の割合に混合される。重合体ブレンドは噴霧乾燥によつて同時遊離されて白色のフリーフローの粉末を生成する。

実施例 IV

本実施例は本発明の変性剤系の他の製造の実態様を説明する。

前述の実施例 I 及び II に記載した方法で BA/BGDMMA (99/1/100) 重合体がコア/シエル重量比 30/70 に及び BA/ブロードメルカプタン/MMA 重合体がコア/シエル重量比 50/50 に製造される。これらの重合体は 13/2 の重量比に混合されそして実施例 III のように同時遊離される。

事実上 BA/St 共重合体コア及び MMA シエルを有し、コア/シエルの割合が 60:40 であり、第一段階の分子量が約 20,000 そして第二段階の分子量が約 700,000 であるコア-シエル重合体 2 部、及びグリコールジアクリレートで架橋されたブチルアクリレートコア及び MMA シエルを有し、シエル分子量が約 200,000 ~ 400,000 であり、グラフトの割合が約 80 ~ 85% であり、及びコア対シエル比 70:30 である重合体 5 部

C. (比較) 実施例 V-B 中に記載された三種の重合体の第二が存在しないで、11.25 部の第一コア-シエル重合体と組合せて使用されたことを除き実施例 V-B が繰返された。

実施例 VI

本実施例は本発明の変性剤系を含有する本発明の PVC フォーム処方の効率を示す。加工助剤効率は 1 インチ Killion 実験室押出機で高融解温度

実施例 V

A. 本実施例は PVC フォームに押出すのに適する本発明による変性された PVC/発泡剤処方の製造を例示する。下記成分の粉末ブレンドがヘンシエルミキサー中で製造された:

100 部の塩化ビニル単独重合体 ($K = 61$)、15 部の実施例 IV の変性剤系、安定剤として 1.5 部のジメチル錫-S, S'-ビス(アルキルメルカプトアセテート)、顔料として 5 部の TiO_2 、滑剤として 0.5 部のステアリン酸バリウム、滑剤として 0.5 部のステアリン酸、可塑剤として 1.5 部のエポキシ化大豆油、及び発泡剤として約 1 部のアゾビスホルムアミド。

B. (比較) 次の先行技術の変性剤系を実施例 IV の変性剤系の代りに用いられたことを除き実施例 V-A が繰返された。全体の MMA と BA との比が 90:10 を有しシエルの分子量が約 100 万でありそしてグラフトの割合が約 5% 以下である MMA 及び BA のコア-シエル重合体 8 部、

(390°F) で融度を覚えて押出された試料の表面外観によつて測定された。表面品質は 1 ~ 5 の尺度で評価され 1 は優秀な、滑かな、光沢ある表面でありそして 5 は劣つた、褐色の凹みのある表面である。密度は g/cc で報告されている。表 I に示すように、実施例 V-A の処方は最も広い範囲の濃度で最良の表面を有した。表面品質 3 以下は商業的に許容されないと考えられるので、また表から本発明の処方が変性剤系の最も広い範囲の濃度で許容される製品の製造が可能であることを見ることができる。

表 I

実施例の処方		濃度 (重量部/100)				
		1.5	1.35	1.20	1.05	9.0
V-A	表面	1	1	1	2	3
	密度	0.67	0.65	0.65	0.66	0.65
V-B	表面	2	2	4	5	試験せず
	密度	0.73	0.67	0.63	0.60	・
V-C	表面	2	1	4	4	・
	密度	0.67	0.74	0.67	0.68	・

そしてその結果は表Ⅱに示されている。

実施例 VI

A. 実施例 V-A に示される本発明の変性された PVC 処方 は通常装置で押出された内角成形品を 1/2 インチ直径のナウ (now) のついた 4 ポンドの錘及び 5/8 インチ直径のメス型孔を含む Gardner 衝撃試験により測定し、試験片の下面に最初の亀裂の現われる落下高さによつて定められる破壊値で衝撃強度が評価された。結果は表Ⅱに示される。

B. 実施例 VII-A と同じ方法で実施例 V-B に示される比較処方が衝撃強度を評価され結果は表Ⅱに示される。

C. 比較処方が次のように調製された。次の MBS 衝撃変性剤：重量比 60 (78/22) // 18 // 22 を有する 1,3-ブタジエン/St/St/MMA、(最終相の分子量は 500,000、5 部で第三の重合体 5 部を置き換えたことを除き実施例 V-B で調製された処方が繰返された。衝撃強度が測定され

を示したにすぎない。

実施例 VII

本実施例は本発明の変性剤系を有する処方と他の処方系を含有する処方との PVC フォーム処方の比較分解挙動を例示する。本発明の処方は厳しい温度条件での押出中の分解度によつて決定されて V-B、V-C 又は VII-C 処方より少くとも 5.0% 以上効果的であつた。

実施例 X

実施例 N が繰返され、そして第一のコアংশエル重合体中の BGDMA が等重量の 1,3-ブタジエンリコールジアクリレートで置き換えられたことを除き同じ処方と比較された。この処方は X-A と称された。

他の処方は第一のコアংশエル重合体中の BGDMA 架橋剤を削除したことを除き実施例 N が繰返されて作られ X-B と称された。

三処方が押出されそして表面品質、衝撃強度、

D. この 3 つの押出の密度及び厚さは衝撃強度を最も公正に比較するためできるだけ一致するように保たれ、そして結果は次の表Ⅱに示される如くであつた。

表 Ⅱ

実施例処方	密度 g/cc	厚み (ミル)	ガードナー衝撃 (インチポンド)		
			室温	20°F	-20°F
VII-A	0.61	195	74 ± 7	44 ± 3	28 ± 3
VII-B	0.58	195	54 ± 3	35 ± 3	試験せず
VII-C	0.58	175	28 ± 6	24 ± 1	試験せず

E. 実施例 VII-A、B 及び C から製造されたフォーム成形品はアリゾナ州フェニックスで 3 ケ月間屋外で曝露された。VII-A 及び B 成形品は 3 月後色に変化がなかつたが、一方 VII-C 成形品はひどく黄変した。これら同じ成形品のガードナー衝撃測定は VII-C が衝撃強度を完全に喪失したのに比べ、VII-A 及び B は衝撃強度が 10% 喪失

最小密度、及び分解度が比較された。実施例 N は表面品質が最良であり X-A 及び X-B は相互にほぼ等しかつた。実施例 N は衝撃強度が X-A とほぼ等しかつたが、しかし両者は実施例 X-B よりも良好であつた。この三実施例は最小密度がほぼ等しかつた。実施例 N 及び X-B は実施例 X-A よりもより良好な熱安定性を有した。

実施例 X

本実施例は本発明の変性剤の押出温度の変化に対する改良された耐性を示す。

実施例 V-A、V-B 及び V-C が変性剤水準が 15 部から 12 部に減少されたことを除き繰返された。変性剤混合物の割合はしかし同一に保たれた。異なる変性剤系を含有する三つの処方は三種の異なる温度で試験され、そして表面品質及び密度が測定された。前述のように表面 4 及び 5 は工業的に全く許容されない。

表 III

処 方		表面 / 密度		
		380°F	390°F	400°F
V-A	表面	1	2	3
	密度	.65	.63	.68
V-B	表面	2	5	5
	密度	.69	.61	.72
V-C	表面	2	4	5
	密度	.68	.61	.58

上表Ⅲから見られるように押出温度（融解温度）の全範囲で許容できる表面及び密度を有するのは本発明の処方である処方V-Aのみである。

実施例 XI

本実施例は本発明の変性剤系が先行技術のものよりも発泡剤のより広い範囲の濃度で良好な表面及び密度を与えることを示す。実施例V-A及びV-Bが繰返され、そして変性剤の水準は両者の場合にPVC 100部当り15部のままであつた。発

特開昭50-126071(9)
泡剤濃度はPVC 100部当り0.75から1.75部まで変えられそして表面及び密度が測定された。次表から見る事ができるように、本発明の変性剤はPVCの発泡中に発生する熱ガスを含有するより高い能力を有する。

表 IV

発泡剤濃度 (phr)

処 方	0.75	1.0	1.25	1.50	1.75
V-A	表面	1	1	3.5	3.5
	密度	.73	.63	.50	.49
V-B	表面	2	1	5	5
	密度	.77	.58	.54	.66

代 理 人

弁 理 上 塩 崎 正 広

7. 前記以外の発明者

発 明 者

住 所 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州
ニュータウン アンドリュウ
ドライブ 130番地

氏 名 ローリン ビーター グラント